



(19) **RU** (11) **2050642** (13) **C1**
(51) **6 H 01 M 8/12//C 25 B 9/00**

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

- (21) 93034892/07
(22) 02.07.93
(46) 20.12.95 Бюл. № 35
(71) Груздев Александр Иванович
(73) Груздев Александр Иванович
(56) 1. Патент США N 4631238, кл. H 01M 8/12, 1986.
2. Патент США N 4895576, кл. H 01M 6/00, 1990.
3. Патент США N 4888254, кл. H 01M 8/10, 1989.
4. Патент США N 4767518, кл. G 01M 27/46, 1988.
5. Патент США N 4596750, кл. H 01M 8/12, 1986.
6. Патент США N 4052532, кл. H 01M 8/10, 1977.
7. Труды института электрохимии УФ АН СССР, вып. 12, 1969, с.92-113.
(54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ
(57) Использование: в высокотемпературных электрохимических устройствах различного назначения: топливных элементах, кислородных насосах, элект-

2

тролизерах и газоанализаторах кислородсодержащих газов. Сущность изобретения в материале, содержащем оксид двух- и/или трехвалентного кобальта, диоксид циркония и оксид металла, выбираемого из группы оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, указанные компоненты взяты в следующем соотношении, мас.-%: оксид кобальта 39,6 - 78,2 (в пересчете на кобальт); диоксид циркония 45 - 0,5; оксид металла остальное до 100%. Способ изготовления материала включает смешение исходных ингредиентов, производимое методом химического соосаждения гидроксидов из водных или спиртовых растворов солей, в частности алколюатов, соответствующих металлов, их обжиг при температурах 450 - 900°C с последующим помолом порошка. Для формирования заготовок используются добавки, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 - 200°C ниже температуры спекания материала, которое проводится при 1000 - 1450°C. При спекании в окислительной среде изделия могут дополнительно термообработываться в восстановительной атмосфере при температуре на 50 - 300°C выше их рабочей температуры. 2 с. и 8 з. п. ф-лы.

ВНИИГПЭ

- 9 АПР 1996

ФОНД ЭКСПЕРТОВ

RU
2050642
C1

Изобретение относится к высокотемпературным электрохимическим устройствам преимущественно с твердооксидным электролитом и может быть использовано в производстве топливных элементов, кислородных насосов, электролизеров и газопанализаторов кислородсодержащих газов и других высокотемпературных устройств.

Известен материал для высокотемпературных электрохимических устройств (ВЭУ) на основе LaCrO_3 с добавками элементов, выбранных из группы Ca, Sr, Co, Ba, Mg или их смеси [1, 2]. Материал преимущественно используется для изготовления коммутационных и газоразделительных элементов ВЭУ, а также электродов, работающих в окислительных средах.

Электроды для окислительных сред изготавливаются также из материала, выбираемого из группы LaMnO_3 , CaMnO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 [3].

Для восстановительных сред известен керметный электрод, состоящий из металлических частиц, выбранных из групп никель, кобальт, железо или их смеси, стабилизированного иттрием диоксида циркония в кубической модификации и добавки оксидов металлов, выбранных из группы празеодим, диспрозий, тербий или их смеси [4].

В качестве материала для изготовления конструктивных элементов ВЭУ предлагаются многокомпонентные оксидные композиции, содержащие наряду с Zr, La, Mn редкоземельные или щелочноземельные элементы и металлы из группы Fe, Ni, Co [5].

Наиболее близким к изобретению является материал, содержащий диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла [6].

Известен способ получения материала, заключающийся в создании скелетного слоя из LaCrO_3 , напылении на него кислородного, нитратного или карбонатного соединения элемента, выбранного из группы Ca, Sr, Co, Ba, Mg или их смеси, спекании при температуре $1300-1450^\circ\text{C}$ в течение 0,5–2 ч и последующем отжиге при $1100-1400^\circ\text{C}$ в течение 1–12 ч [2].

Наиболее близким к предлагаемому является способ изготовления оксидного материала, заключающийся в следующем [7]. Взятые в требуемом соотношении оксид циркония, оксид иттрия и оксид кобальта CoO перемешиваются, обжигаются при 1000°C , после чего снова размалываются. Из полученного порошка формируются за-

готовки, которые спекаются на воздухе при температуре $1500-1550^\circ\text{C}$.

Недостатки известного материала являются его относительно высокая температура спекания и низкая электропроводность.

Недостатком известного способа получения материала является сложность достижения однородного распределения в материале составляющих его ингредиентов, особенно вводимых в малых количествах.

Задачей изобретения является создание материала для высокотемпературных устройств, обладающего пониженной температурой спекания, высокой электропроводностью и стойкостью в окислительных и восстановительных средах, управление пористостью спеченного материала, повышение однородности его химического состава.

Указанный технический результат достигается тем, что в материале, содержащем диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла, в качестве добавки оксида металла использованы оксиды двухвалентного и/или трехвалентного кобальта при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Оксид кобальта	39,6–78,2
	(в пересчет на кобальт)

Диоксид циркония	45–0,5
------------------	--------

Оксид металла	Остальное до 100%,
---------------	--------------------

а также тем, что по способу изготовления материала, включающему смешение исходных ингредиентов, содержащих соединения кобальта, циркония и металла из группы кальций, магний, редкоземельные элементы или их смесь, обжиг, помол, формирование заготовок изделия, спекание, спекание изделий производится при температуре $1000-1450^\circ\text{C}$ в нейтральной или окислительной атмосфере.

В качестве исходных ингредиентов используются соединения, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на $10-200^\circ\text{C}$ ниже температуры спекания материала.

Смешение производится методом химического соосаждения гидрооксидов из растворов солей соответствующих металлов.

В качестве растворителя соли взяты вода или спирт. В качестве соли используют алкоголяты соответствующих металлов.

Смешение ингредиентов производится с использованием соединений кобальта и предварительно смешанных и обожженных до образования кубического или тетрагонального твердого раствора диоксида цир-

кония и оксида металла, выбранного из группы кальций, магний, редкоземельные элементы или их смеси.

Обжиг проводят при температурах 450–900°C.

Формирование заготовок производят с использованием добавок, разлагающихся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10–200°C ниже температуры спекания материала.

Спеченные в окислительной среде изделия дополнительно термообрабатываются в восстановительной атмосфере при температуре на 50–300°C выше их рабочей температуры.

Пример 1. Соли $ZrCl_4$, $MgCl_2$ и $CoCl_2$ берут в количествах 46,4 мас.%, 6 мас.% и 47,6 мас.% соответственно. Указанные хлориды растворяют в воде. Из раствора осаждают смесь гидроксидов с помощью аммиака при pH 6–7. Осадок прокаливают при 600°C и размалывают в планетарной мельнице в течение 1 ч. Из полученного порошка формируют конструкционные элементы ВЭУ, которые спекают до газоплотного состояния при температуре 1450°C в течение 1 ч на воздухе.

Пример 2. Оксид циркония, оксид скандия берут в количествах 87 мас.% и 11,73 мас.% соответственно. Указанные оксиды смешивают в планетарной мельнице в течение 2 ч, а затем обжигают при 900°C в течение 4 ч. Полученный порошок оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, и соль CoS берут в соотношении 99,55 мас.% и 0,45 мас.% соответственно. Указанные ингредиенты смешивают в планетарной мельнице в течение 3 ч. Из полученного порошка готовится шликерная масса, содержащая дополнительно 7%-ный раствор каучука в бензине, при весовом соотношении порошок – раствор 1:0,8. Шликерная масса формируется в форме пленки толщиной 0,3 мм, из которой вырезают коммутационные пластины ВЭУ, которые спекаются при температуре 1200°C в течение 1 ч в печи с нейтральной или слабо окислительной средой. После спекания в материале обеспечивается следующее соотношение ингредиентов, мас.%: диоксид циркония 0,5; оксид скандия 0,05; оксид CoO 99,45 (в пересчете на кобальт 78,2).

Пример 3. Соли $Zr(OC_2H_5)_4$, $Y(OC_2H_5)_3$, $Co(OC_2H_5)_4$ берут в количествах 19,3 мас.%, 1,1 мас.% и 79,6 мас.% соответственно. Приготавливают спиртовой раствор спирта циркония, иттербия, кобальта. Из раствора осаждают смесь гидроксидов с помощью аммиака при pH 7–8. Осадок прокаливают при 450°C. В полученный порошок вводится $Yb(SO_4)_3$ в количестве 0,62

мас.% и проводится помол в планетарной мельнице в течение 1 ч. Из полученного порошка готовится шликерная масса, содержащая дополнительно 5%-ный раствор канифоли в спирте, при весовом соотношении порошок – раствор 1:1. Шликерная масса методом окрашивания наносится на газоплотную мембрану электролита и спекается на воздухе при температуре 1000°C в течение 2 ч, после чего электрод дополнительно термообрабатывается в атмосфере влажного (5% воды) водорода в течение 30 мин при температуре 950°C.

Предлагаемые диапазоны соотношения ингредиентов материала и приемы выполнения способа найдены эмпирическим путем: их соблюдение позволяет создать универсальный материал, пригодный для изготовления конструкционных элементов, токопроводов и газоразделительных слоев, а также электродов ВЭУ, работоспособных в окислительных и восстановительных средах. При этом удается снизить до 1000–1450°C температуру спекания материала, повысить в несколько раз его электропроводность (при $T=900^\circ C$ на воздухе до $5-10 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$, во влажном водороде до $80-100 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$; согласовать КТР материала и стабилизированного диоксида циркония и создавать на их основе узлы с хорошими термомеханическими свойствами (многослойные пленочные структуры без видимых изменений выдерживают 50 термоциклов нагрева – охлаждения от комнатной температуры до $900^\circ C$ за 2 ч); управлять пористостью получаемых материалов и получать высокие плотности тока на электрод – электролитных узлах в восстановительной и окислительной средах как при катодной, так и при анодной поляризациях (на отдельных образцах в кратковременных режимах получены плотности тока $2-5 \text{ А/см}^2$, а для анодной поляризации на воздухе достигнута плотность тока 12 А/см^2); создавать конструкционные изделия с хорошими механическими свойствами.

Выбранный диапазон концентраций Co обусловлен также тем, что электропроводность материала снижается как при больших, так и при меньших концентрациях Co . Синтез с использованием соосаждения или предварительно стабилизированного диоксида циркония улучшает однородность химического состава материала. Введение в материал ингредиентов, разлагающихся при термообработке с выделением газообразных продуктов, позволяет повысить пористость материала, а для электродов их электрохимическую активность.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

1. Материал для высокотемпературных электрохимических устройств, содержащий диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла, *отплинающийся* тем, что в качестве добавки оксида металла использованы оксиды двухвалентного и/или трехвалентного кобальта при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Оксид кобальта (в пересчете на кобальт)	39,6 - 78,2
Диоксид циркония	45,0 - 0,5
Диоксид металла	Остальное

2. Способ изготовления материала, для высокотемпературных электрохимических устройств исходных компонентов, содержащих соединения кобальта, циркония и металла из группы: кальция, магний, редкоземельные элементы, или их смесь, обжиг и помол порошка, формирование заготовок, спекание материала, *отплинающийся* тем, что спекание изделий производится при 1000 - 1450°C в нейтральной или окислительной атмосфере.

3. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что в качестве исходных ингредиентов используются соединения, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 -

200°C ниже температуры спекания материала.

4. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что смешение производится методом химического соосаждения гидроксидов из растворов солей соответствующих металлов.

5. Способ по п.4, *отплинающийся* тем, что в качестве растворителя соли взяты вода или спирт.

6. Способ по п.4, *отплинающийся* тем, что в качестве соли используют алкоголяты соответствующих металлов.

7. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что смешение ингредиентов производится с использованием соединений кобальта и предварительно смешанных и обожженных до образования кубического или тетрагонального твердого раствора диоксида циркония и оксида металла, выбранного из группы: кальция, магний, редкоземельные элементы или их смеси.

8. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что обжиг проводят при 450 - 900°C.

9. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что формирование заготовок производится с использованием добавок, разлагающихся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 - 200°C ниже температуры спекания материала.

10. Способ по п.2, *отплинающийся* тем, что спеченный в окислительной атмосфере материал дополнительно термически обрабатывают в восстановительной атмосфере при 900 - 1200°C.

Редактор Т.Юрчикова

Составитель А.Груздев
Техред М.Моргентал

Корректор А.Козориз

Заказ 1256

Тираж

Подписное

НПО "Поиск" Роспатента
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101